

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-282296

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 10 M 159/12  
C 10 L 1/22  
1/26  
1/30

識別記号

庁内整理番号

8519-4H  
D-6958-4H  
6958-4H  
B-6958-4H※

⑬ 公開 平成1年(1989)11月14日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全7頁)

⑭ 発明の名称 均一な添加凝縮物及びそれらの調製

⑮ 特 願 平1-56515

⑯ 出 願 平1(1989)3月10日

優先権主張 ⑰ 1988年3月14日 ⑱ 米国(US) ⑲ 167875

⑳ 発 明 者 アンドルー・ジョー アメリカ合衆国ミズリー州63011マンチエスター・ラスチ  
ジ・バベイ ツクマナーサークル 897

㉑ 発 明 者 ジョセフ・ピーター・ アメリカ合衆国ミズリー州63122カークウッド・ウエスト  
オブライエン ジューエルアベニュー 713

㉒ 出 願 人 エチル・ベトロリア アメリカ合衆国ミズリー州63102-1886 セントルイス・  
ム・アディティブズ・ サウスフォースストリート 20  
インコーポレーテッド

㉓ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉  
最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称

均一な添加凝縮物及びそれらの調製

2 特許請求の範囲

1. その鎖が700ないし2,500の範囲内の数平均分子量を有する長鎖のコハク酸イミド、及び25℃の温度ではこのコハク酸イミドと通常相溶性のないベンゾトリアゾールから均一な生成物を調製する方法であって、(a)コハク酸イミドとベンゾトリアゾールの混合物を、随時(i)水、あるいは(ii)N,N-ビス(ヒドロキシアルキル)-N-ヒドロカルビルアミン、あるいは(iii)ジヒドロカルビルホスファイト、あるいは(iv)ジヒドロカルビルホスホネート、あるいは(i)、(ii)、(iii)及び(iv)の任意の二つまたは任意の三つまたは四つすべての任意の混合物と一緒に、50ないし約150℃の範囲内の温度でそして均一性を達成するのに十分な時間の間、加熱すること；そして(b)もし存在するならば、過剰の水を留去することを特徴とする方法。

2. 特許請求の範囲第1項記載の方法によって生成される生成物。

3. その鎖が700ないし2,500の範囲内の数平均分子量を有する長鎖のコハク酸イミド、及び25℃の温度ではこのコハク酸イミドと通常相溶性のないベンゾトリアゾールから均一なホウ素化された生成物を生成する方法であって、(a)コハク酸イミド、ベンゾトリアゾール、及びホウ素化剤の混合物を、随時(i)水、あるいは(ii)N,N-ビス(ヒドロキシアルキル)-N-ヒドロカルビルアミン、あるいは(iii)ジヒドロカルビルホスファイト、あるいは(iv)ジヒドロカルビルホスホネート、あるいは(i)、(ii)、(iii)及び(iv)の任意の二つまたは任意の三つまたは四つすべての任意の混合物と一緒に、50ないし150℃の範囲内の温度でそしてホウ素化及び均一性を達成するのに十分な時間の間、加熱すること；そして(b)もし存在するならば、過剰の水を留去することを特徴とする方法。

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-140299

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 10 M 159/12

識別記号

庁内整理番号  
8519-4H※

⑭ 公開 平成2年(1990)5月29日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全10頁)

⑮ 発明の名称 潤滑油用油溶性りん摩耗防止添加剤

⑯ 特 願 平1-237437

⑰ 出 願 平1(1989)9月14日

優先権主張 ⑱ 1988年9月16日 ⑲ 米国(US) ⑳ 245405

㉑ 発 明 者 アンドルー・ジョー アメリカ合衆国ミズーリ州63011マンチエスター・ラス  
ジ・ペバイ イツクマナーサークル 897

㉒ 発 明 者 ロルフ・ジョン・ハー アメリカ合衆国ミズーリ州63108セントルイス・ウエスト  
トレイ ミンスタープレイス 4387

㉓ 出 願 人 エチル・ベトロリア アメリカ合衆国ミズーリ州63102-1886 セントルイス・  
ム・アディティブズ・ サウスフォースストリート 20  
インコーポレーテッド

㉔ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉  
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

潤滑油用油溶性りん摩耗防止添加剤

2. 特許請求の範囲

1. その部分及び全硫黄類似体を包含する無機りん含有酸又は無水物、ほう素化合物及び塩基性窒素及び／又はヒドロキシル基を含有する無灰分散剤の反応生成物から成る油溶性潤滑油添加剤組成物。

2. その部分及び全硫黄類似体を包含する無機りん含有酸又は無水物、ほう素化合物及び塩基性窒素及び／又はヒドロキシル基を含有する無灰分散剤の反応生成物を多量成分とし、並びに希釈油を少量部分として含有して成る油溶性潤滑油添加剤濃厚物。

3. 潤滑粘度の油を多量成分とし、及びその部分及び全硫黄類似体を包含する無機りん含有酸又は無水物、ほう素化合物及び塩基性窒素及び／又はヒドロキシル基を含有する無灰分散剤の反応生成物から成る油溶性潤滑油添加剤組成物を少量

成分として含有して成る潤滑油組成物。

4. その部分及び全硫黄類似体を包含する、無機りん含有酸又は無水物、ほう素化合物並びに塩基性窒素及び／又はヒドロキシル基を含有する無灰分散剤との混合物を、透明な油溶性溶液が得られるまで加熱することから成る、該酸又は無水物から油溶性潤滑油添加剤を製造する方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は一般に潤滑油中の添加剤として有用なりん含有化合物に関し、さらに詳細には、部分及び全硫黄類似体を含む、無機りん含有酸又は無水物、ほう素化合物及び無灰分散剤の反応生成物に関する。この生成物は油溶性であつて、官能性液体を包含する潤滑油に対して摩耗防止及び極圧(E P)性並びに酸化防止性を付与する。

窒素及びりん含有こはく酸誘導体は、潤滑油、燃料及び動力伝達油中に分散性と共に摩耗防止性を付与するために使用することが米国特許第3,502,677号中に開示されている。われわれは、ここに、改善した酸化挙動及びゴムシールに

対する保護を提供する、油溶性形態にある無機りん含有酸及び無灰分散剤から成る摩耗防止組成物を製造した。

本発明に従つて、部分及び全硫酸類似体を含む、無機りん含有酸又は無水物、ほう素化合物及び塩基性窒素及び／又は遊離ヒドロキシル基含有無灰分散剤の油溶性反応生成物を提供する。無灰分散剤はヒドロカルビルスクシンイミド、ヒドロカルビルスクシンアミド、ヒドロカルビル置換したこはく酸の混合エステル／アミド、ヒドロカルビル置換したこはく酸のヒドロキシエステル、並びにヒドロカルビル置換したフェノール、ホルムアルデヒド及びポリアミンのマンニツヒ縮合生成物から選ぶことができる。これらの分散剤の混合物をも用いることができる。

本発明の生成物の形成において有用な無機りん含有酸及び無水物の例は、亜りん酸、りん酸、次りん酸、三酸化りん、四酸化りん、及びりん酸無水物( $P_2O_5$ )を包含する。たとえば、ホスホロトラチオン酸( $H_3PS_4$ )、ホスホロモノチオン酸

( $H_3PO_3S$ )、ホスホロジチオン酸( $H_3PO_2S_2$ )及びホスホロトリチオン酸( $H_3PO_2S_3$ )、並びに $P_2S_5$ のような、部分又は全硫酸類似体を使用することもできる。亜りん酸( $H_3P_2O_4$ )が好適である。

無機、非油溶性りん含有酸をほう素化合物及び塩基性窒素又は一つ以上の遊離ヒドロキシル基を含有する無灰分散剤と反応させる。かくして得た生成物は油溶性である。無灰分散剤は公知の潤滑油添加剤である。それらは、たとえば、テトラエチレンペンタミンのようなポリエチレンポリアミンのヒドロキシルカルビン置換したスクシンアミド及びスクシンイミドを含み、それらは、たとえば、米国特許第3,172,892号; 3,219,666号及び3,361,673号中に一層詳細に記されている。適当な無灰分散剤のその他の例は

(i) アルカノール、アミン及び／又はアミノアルカノールを用いて製造したヒドロキシルカルビル置換したこはく酸の混合エステル／アミド、

(ii) たとえば、米国特許第3,381,022

-4-

号中に開示するもののような、ポリヒドロキシルアルコールを用いて製造した少なくとも一つの遊離ヒドロキシル基を含有するヒドロカルビル置換したこはく酸ヒドロキシエステル及び(iii) たとえば、米国特許第3,368,972号; 3,413,374号; 3,539,633号; 3,649,279号; 3,798,247号及び3,803,039号中に記載のもののような、ヒドロカルビル置換したフェノール、ホルムアルデヒド及びポリエチレンポリアミンの縮合生成物である、マンニツヒ分散剤を包含する。ヒドロカルビル置換基は通常はポリオレフィン好ましくは800~5,000の数平均分子量を有するポリイソブチレン基である。無灰分散剤はエチルコーポレーションから商品名ハイテック644下に市販されているもののようなアルケニルスクシンイミドであることが好ましい。

適当なほう素の化合物は、たとえば、ほう酸、ボロン酸、四ほう酸、メタほう酸のようなほう素酸、1~20炭素原子を有するアルコール、たと

えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのモノー、ジー及びトリー有機エステルのような、これらの酸のエステル、及び酸化ほう素及び酸化ほう素水和物のようなほう素酸化物を包含する。

場合によつては、無灰分散剤が提供する塩基性窒素のモル量に等しい量に至るまでの塩基性窒素のモル量(原子の比率)を提供するために、りん含有酸-無灰分散剤-ほう素混合物中に、付加的な塩基性窒素源を包含させることができる。好適な補助的窒素化合物は12~24炭素原子を含有する長鎖第一、第二及び第三アルキルアミン及びそれらのヒドロキシルアルキル並びにアミノアルキル誘導体を包含する。長鎖アルキル基は、場合によつては一つ以上のエーテル基を含有していてもよい。適当な化合物の例はエチルアミン、N-オレイルトリメチレンジアミン、N-タロウジエタノールアミン、N,N-ジメチルオレイルアミン

-6-

及びミリスチルオキサプロピルアミンである。

反応を妨害することがない、潤滑油中で一般的に用いられる他の物質、たとえば、銅表面を保護するために働く、低級(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>)アルキル置換ベンゾトリアゾールを含む、ベンゾトリアゾールを添加することもできる。

反応は、反応物を混合し且つ40~150℃(好ましくは約100℃)の温度において攪拌と共に透明な油溶性溶液が得られるまで1~3時間加熱することによつて、溶剤の不在において、行なうことができる。ほう素化合物の初期溶解を促進するために水を加えることが好ましい。反応中に生成する水及び場合によつては添加する水を、次いで100~140℃における減圧蒸留によつて除去する。反応は、希釈剤としての油又は芳香族炭化水素混合物のような溶剤中に行なうことが好ましい。

使用するりん化合物の量は、反応混合物中の塩基性窒素及び遊離ヒドロキシ基1モル当りに0.001モル~0.999モルの範囲であるが、

該窒素は、その半分に至るまでを補助窒素化合物によつて提供することができる。使用するほう素化合物の量は、無機りん化合物のモル量よりも過剰に存在する混合物中の塩基性窒素及び/又はヒドロキシ基1モル当りに0.001モル~1モルの範囲で使用する。

水は反応の終りに蒸留によつて除去するので、添加する水の量は特に重要ではない。混合物の重量で約1パーセントに至るまでの量が好ましい。使用する場合には、希釈剤の量は一般に、混合物の重量で10~50パーセントの範囲である。添加する場合には、銅保護剤の量は一般に、混合物の重量で0.5~5パーセントの範囲である。

一般に重量による相対比率として下記の量の成分を反応中で使用する。

分散剤	0.2~10部
りん含有酸	0.01~2部
H <sub>2</sub> O	0~2部
希釈油又は溶剤	0~10部
ほう酸	0.01~2部

-8-

(5) ポリジメチルシリコン及び/又はポリエチル-オクチルアクリレートのような消泡剤、  
(6) ポリメタクリレートのような粘度指数改善剤、及び(7) 希釈油を包含する。

無灰分散剤は通常は、添加剤組成物中の、希釈油を除く、活性成分の重量で約98%に至るまで、好ましくは重量で80~96%を占めている。この分野で公知のように、添加剤濃厚物は主要部分としての添加剤と少量の油を含み且つ潤滑油は主要部分としての潤滑粘度の油と比較的少量の、効果的な摩耗防止及びゴムシート保護量の添加剤組成物を含有している。

本発明を、さらに以下の実施例によつて例証するが、これらの実施例は本発明を制限しようとするものではなく、且つその中で部数は、他のことわりがない限りは、重量による。

#### 実施例 1 A

市販のスクシンイミド無灰分散剤(ハイテック644分散剤)260部、アルキルナフタレン芳香族油希釈剤100部、亜りん酸8部、トリルト

-7-

補助窒素化合物	0~5.0部
下記の量が好適である:	
分散剤	1~5部
りん含有酸	0.01~0.5部
水	0.01~1部
希釈剤	0.5~3部
ほう酸	0.01~0.5部
補助窒素化合物	0.001~2.0部

透明生成物溶液をこの分野で公知の他の成分と混合することによつて潤滑油添加剤濃厚物又は完全な潤滑油のいずれかを形成させることができる。そのような成分は、たとえば、(1) チアジアゾール誘導体のような追加の銅腐食防止剤、(2) 硫黄脂肪酸エステル、長鎖アミド、長鎖アミン、有機ホスホン酸塩、りん酸及び亜りん酸塩のような摩擦調整剤、(3) ジアルキルジフェニルアミン、ヒンダードフェノール、たとえばビス-オ-トリプチルフェノール及び硫黄橋かけフェノール誘導体のような、酸化防止剤、(4) 芳香族炭化水素及び芳香族スルホンのようなシール膨潤剤、

-9-

-10-

リアゾール 3.5 部、ほう酸 8 部及び水 3.0 部を用いて予備混合物を製造する。これらの材料を混合し固体材料が全部溶解するまで 100℃で 2 時間加熱する。温度を徐々に 110℃まで上げながら、生成物上に 40 mm の真空吸引を徐々に施すことによつて、生成する水を除去する。油溶性の透明溶液を得る。

#### 実施例 1 B

硫化脂肪 30 部、スチレン-アレイン酸無水物流動点降下剤 15 部、フェノール系酸化防止剤（エチル 728）20 部、ヒドロキシエチル化長鎖アミン 10 部、4%ダウ-コーニング/消泡液 6 部、ポリメチルメタクリレート粘度指数改善剤 340 部及び赤色染料 2 部から部分濃厚物を調製する。これらの材料を 60~70℃において 45 分間攪拌しながら混合する。

#### 実施例 1 C

378 部の実施例 1 A の予備混合物を 447 部の実施例 1 B の部分濃厚物及び 9175 部のエクソン 1365 基油と混合して、完全なブレンド潤滑油を調製する。

滑油を調製する。

#### 比較例 1

市販のスクシンイミド無灰分散剤（ハイテック 644 分散剤）260 部、アルキルナフタレン芳香族油希釈剤 100 部、ほう酸 8 部及びトリルトリアゾール 3.5 部を用いて予備混合物を製造した。これらの材料を全固体材料が溶解するまで 100℃において 2 時間混合及び加熱した。温度を徐々に 110℃まで上げながら、40 mm までの真空吸引を生成物上に徐々に施して生成する水を除く。370 部のこの予備混合物を実施例 1 B の部分濃厚物及び 46 部のビー（2-エチルヘキシル）ホスホロジチオン酸亜鉛並びに 9137 部のエクソン 1365 基油と混合することによつて、完全なブレンド潤滑油を調製する。

#### 比較例 2

370 部の比較例 1 の予備混合物を 447 部の実施例 1 B の部分濃厚物及び 37 部のりん酸トリクレシル並びに 9146 部のエクソン 1365 基油と混合して完全なブレンド潤滑油を調製した。

-11-

#### 摩擦試験

L V F A（低速摩擦装置）を用いて S D I 77 材料の摩擦パッドを使用し、1 分当りに 10~40 フィートの滑り速度で摩擦係数を測定した。同じ測定を、触媒の添加なしで 16 時間にわたる H O O T（加熱油酸化試験）が施してある油に対しても行なつた。

#### 摩擦係数（×1000）

潤滑剤	(A) 10FT/ 分	(B) 40FT/ 分	デルタ (A-B)
比較例 1			
（新鮮）	132	132	0
（HOOT後）	164	150	14
比較例 2			
（新鮮）	140	132	8
（HOOT後）	162	150	12
実施例 1 C			
（新鮮）	130	130	0
（HOOT後）	160	153	7

これらの結果は、亜りん酸を用いるブレンド物の摩擦性は他のりん源から成るものと同程度に良

-12-

好であり且つ酸化後にもそれらの性質を維持するという点で、よりすぐれていることを示している。

#### H O O T 試験

実施例 1 C において調製した潤滑油、両比較潤滑油及びりんを含有しない対照潤滑油に 64 時間の H O O T 試験を施した。この手順においては、30 ml の油を、外径 7 mm、長さ 8 インチ（203 mm）の管を含有する 1×6 インチの試験管中に入れる。触媒として 1.0 ml のアセチルアセトナート鉄の 3.3% 溶液を、数滴のダウ-コーニング消泡剤溶液と共に加える。油中に 10 l/時間の空気流を通じながら、161℃の浴中で 64 時間加熱したのち、赤外スペクトルの 1720 cm<sup>-1</sup> の領域におけるピークにおいて油の吸収を測定する。新しい油との差を、酸化感受性の尺度とする。

-13-

-1038-

-14-

## 酸化熱安定性

## 64時間H.O.O.T

潤滑油	りん源	重量%	吸取紙スポット	I R
比較例 1	ジアルキルジチオ りん酸亜鉛	0.46	黒色タール状	>1.0
比較例 2	りん酸トリクレシル	0.37	黒色タール状	>1.0
実施例 1C	亜りん酸	0.08	淡褐色	0.2、0.13
対照	なし	--	黒色タール状	>1.0

-15-

## 4 鋼球摩耗試験評価

潤滑油	りん源	重量%	P %	摩耗傷跡直径、mm
比較例 1	ジアルキルジチオ りん酸亜鉛	0.46	0.03	0.400
比較例 2	りん酸トリクレシル	0.37	0.03	0.475
実施例 1C	亜りん酸	0.08	0.03	0.400
対照	なし	--	--	0.525

-17-

これらの結果は、亜りん酸に基づく添加剤は他の2種のりん源を含有する添加剤よりも耐酸化性が遙かにすぐれていることを示している。

## 4-鋼球試験

実施例 1C において調製した潤滑油、2種の比較組成物及びりん添加剤を含有しない対照試料を、4-鋼球摩耗試験で試験した。この試験においては、3個の下方の球を固定して保ち、上方の1個をそれらに対して回転させるようにして、鋼製のカップ中にピラミッド状に配置した4個の鋼球上に10mlの油を置く。試験は、40kgの荷重下で、1200回転/分で150℃(65℃)において2時間行なつた。この試験の終りに3個の下方の球について平均摩耗傷跡直径を測定した。

-16-

これらの結果は、亜りん酸製品が耐摩耗性の点で、りん酸トリクレシル含有添加剤よりもすぐれており、ジチオりん酸亜鉛含有添加剤と同等であることを示している。

## 銅腐食試験

D-130試験において150℃で3時間にわたつて潤滑油を試験した。この試験は銅の腐食に対する潤滑油の抵抗性を示す。新たに表面を再仕上げした銅片を、30mlの試験油を含有する1×6インチ(25.4×152.4mm)の試験管中に入れる。管を適当な時間にわたつて加熱浴中に入れる。浴から取り出したのち、銅片の状態を一組の標準片と比較して、もつとも近く一致する標準片に従つて格付けを与える。格付けは、中間的な範囲に対するA~Dの文字を伴う1~4の数字にわたる。

潤滑油	D-130 格付け
比較例 1	1B~2C
比較例 2	1B
実施例 1C	1B

-18-

この結果はりん酸ブレンドが銅腐食のすぐれた抑制を提供することを示している。

ジアルキルジチオリン酸亜鉛、りん酸トリクレシルを含有する潤滑油及び対照試料を実施例 1 C の潤滑油に対する比較として用いて、パワーステアリングポンプ摩耗評価を行なつて、下記の結果を得た。

オートマタチクトラントスミツシシオン油  
のパワーステアリングポンプ摩耗評価

潤滑油	りん源	重量%	P%	格付け
比較例 1	ジアルキルジチオリン酸亜鉛	0.46	0.03	2.5 (可~良)
比較例 2	りん酸トリクレシル	0.37	0.03	3.8 (ボ-ダ-ライン)
実施例 1 C	亜りん酸	0.08	0.03	1.0 (優)
対照試料	りんなし	0	0	5.0 (不良失格)

-19-

-20-

### 比較例 3

実施例 1 A の混合物に対してほう酸を添加せず且つ実施例 1 C において 9183 部の油を用いた以外は、実施例 1 を繰返した。

### マーコン® A T R R シリコンエラストマー試験

A S T M D 4 7 1 に従つて切断した赤色シリコンゴムの 2 試験片を、試験油を含有する管中に浸漬する。管を 163 °C のオープン中に 240 時間 (10 日) 入れる。シリコンゴムは加硫戻りを示してはならない (汚れ試験によつて測定)。汚れ試験は老化させた照合試料を約 1.8 kg の親指の力下に白い板紙の切片を横切つて滑らせることから成っている。同じ 1.8 kg の親指の力下に白い板紙の同一片を横切つて未老化の試料を滑らせることによつて生じるものよりも色の汚れが大きくてはならない。

シリコンシリール評価 (マーコン®)

潤滑油	ほう酸重量	りん源	重量%	りん%	ゴム汚れ
実施例 1	0.014	亜りん酸	0.08	0.03	なし (合格)
比較例 3	なし	亜りん酸	0.08	0.03	中 (失格)

-21-

-1040-

-22-

このように本発明の潤滑油添加剤は、ほう素化合物を用いずに調製した添加剤と比較して、すぐれたシリコンゴムシールの攻撃に対する保護を提供する。

#### 実施例 2

2,100の分子量を有するポリブテンから製造した無灰分散剤260部、芳香族油希釈剤100部、亜りん酸8部、ほう酸8部、トリルトリアゾール3.5部及び水3部を用いて予備混合物を調製した。これらの材料を全固体が溶解するまで100℃で2時間混合及び加熱した。温度を徐々に110℃まで上げながら生成物上に40mmの真空吸引を施して生成する水を除いた。油溶性の透明溶液を取得した。

#### 実施例 3

マンニツヒ反応生成物形の市販の無灰分散剤（アモコ®9250分散剤）260部、芳香族油希釈剤100部、亜りん酸8部、ほう酸8部、トリルトリアゾール3.5部及び水3部を用いて予備混合物を製造した。全固体が溶解するまで、こ

れらの材料を100℃で2時間混合及び加熱した。温度を徐々に110℃まで上げながら生成物上に40mmの真空吸引を施して生成する水を除いた。油溶性の透明溶液を得た。

#### 実施例 4

ペンタエリトリールエステル形の市販の無灰分散剤（ラブリゾール®936分散剤）260部、芳香族油希釈剤100部、亜りん酸8部、ほう酸8部、トリルトリアゾール3.5部及び水3部を用いて予備混合物を調製した。全固体が溶解するまでこれらの材料を100℃で2時間混合及び加熱した。温度を徐々に110℃まで上げながら、生成物上に40mmの真空吸引を施して生成する水を除いた。油溶性の透明溶液を得た。

#### 実施例 5

分子量900のポリブテンから製造した市販の無灰分散剤（スクシンイミド）260部と亜りん酸8部の混合物を固体が溶解するまで100℃で2時間加熱した。油溶性の透明溶液を得た。

#### 実施例 6

-23-

2100の分子量のポリブテンから製造したスクシンイミド無灰分散剤260部及び亜りん酸8部の混合物を固体が溶解するまで100℃で2時間加熱した。油溶性の透明溶液を得た。

#### 実施例 7

マンニツヒ反応生成物形の市販の無灰分散剤（アモコ9250）260部と亜りん酸8部の混合物を固体が溶解するまで100℃で2時間加熱した。油溶性の透明溶液を得た。

#### 実施例 8

ペンタエリトリール形の市販の無灰分散剤（ラブリゾール®936）と亜りん酸8部の混合物を固体が溶解するまで100℃で2時間加熱した。油溶性の透明溶液を得た。

100中性基油中の2.6重量%の実施例5、6、7及び8部の予備混合物を用いて潤滑油ブレンドを製剤し、中性基油中の無灰分散剤のブレンドとの比較において、4鋼球試験を行なった。その結果を下記に示す：

-24-

100中性基油中の 2.6重量%油ブレンド	りん酸	P%	鋼球試験 値
実施例5	亜りん酸	0.03	0.575
実施例6	亜りん酸	0.03	0.625
実施例7	亜りん酸	0.03	0.550
実施例8	亜りん酸	0.03	0.487
スクシンイミド分散剤 (分子量900)	なし	なし	0.987
スクシンイミド分散剤 (分子量2100)	なし	なし	0.975
アモコ9250マンニツヒ 反応分散剤	なし	なし	0.925
ラブリゾール®936ペンタ エリトリールエステル 分散剤	なし	なし	0.975

-25-

-26-



実施例 9

りん酸の代りに 11 部の P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> を使用し、P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> を水の蒸留後に予備混合物に添加し、次いで混合物を 1 時間にわたり 100 °C で加熱して透明な油溶性溶液を与える以外は、実施例 1 の方法を繰返した。ブレンドした潤滑油は 9172 部の 100 中性基油を含有した。潤滑油は重量で 0.11 % の P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> と重量で 0.03 % のりんを含有した。この潤滑油は 0.450 の 4 鋼球傷跡直径及び 65 時間の HOOT 熱安定性試験において 0.8 の IR 値を有する黒色タール状の吸取紙スポットを与えた。

実施例 10

P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> の代りに 7 部の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を加える以外は実施例 9 の方法を繰返した。透明な油溶性生成物を生じ且つ完全にブレンドした潤滑油は 9176 部の中性基油、重量で 0.07 % の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 及び重量で 0.03 % のりんを含有した。潤滑油は 0.450 の 4 鋼球傷跡直径、65 時間の HOOT 熱安定試験において 0.5 の IR 値を有する黒色油状吸

取紙スポット及び 2.0 (良) のパワーステアリングポンプ摩耗試験格付けを与えた。この潤滑油はシリコンシール試験に合格した(汚れなし)。

-27-

FZG 荷重 (E.P.) 試験

	りん源	重量%	P %	合格段階
対照	なし	--	--	8
比較例 2	りん酸トリクレシル	0.37	0.03	8
比較例 1	ジアルキルジチオ りん酸亜鉛	0.46	0.03	10
実施例 10	亜りん酸	0.08	0.03	10

-29-

-28-

FZG 摩耗試験 - 低速  
 (10 段階、100 RPM、20 時間)

	りん源	重量%	P %	摩耗、mm
比較例 1	ジアルキルジチオ りん酸亜鉛	0.46	0.03	26
比較例 2	りん酸トリクレシル	0.37	0.03	41
実施例 10	亜りん酸	0.08	0.03	21

-30-

F Z G 試験装置及び手順は D I N 5 1 3 5 4 (ドイツ)、I P 3 3 4 (英国) 及び C E C L - 0 7 - A - 7 5 (共通市場) 公的規格中に詳細に記されている。実施例 I C の潤滑油はジアルキルジチオリン酸亜鉛 (Z D D P) 及びりん酸トリクレシルを含有するものと比較して向上した F Z G 摩耗試験結果を与えた。この潤滑油は F Z G 荷重試験においては Z D D P と等しく、りん酸トリクレシルよりもすぐれていた。

上記の比較試験データが示すように、無機りん含有酸及び無水物を用いて形成させた本発明の油溶性添加剤は向上した摩耗防止及びゴムシール保護性を有する潤滑油を提供する。無機りん含有酸及び無水物は有機りん酸及び亜りん酸エステルよりも安価であることにより、さらに商業的な有利性を提供する。

本発明の主な特徴および態様を記すと次のとおりである。

1. 部分及び全硫黄類似体を含む、無機りん含有酸又は無水物、ほう素化合物、及び塩基性窒素

及び／又はヒドロキシル基を含有する無灰分散剤の反応生成物から成る油溶性潤滑油添加剤組成物。

2. 多量部分としての、部分及び全硫黄類似体を含む、無機りん含有酸又は無水物、ほう素化合物、及び塩基性窒素及び／又はヒドロキシル基を含有する無灰分散剤の反応生成物並びに少量部分としての希釈油から成る油溶性潤滑油添加剤濃厚物。

3. 主要部分としての潤滑粘度の油及び少量部分としての部分及び全硫黄類似体を含む、無機りん含有酸又は無水物、ほう素化合物、及び塩基性窒素及び／又はヒドロキシル基を含有する無灰分散剤の反応生成物から成る油溶性潤滑油添加剤組成物から成る潤滑油組成物。

4. 無灰分散剤はヒドロカルビルスクシンイミド、ヒドロカルビルスクシンアミド、ヒドロカルビル置換したこはく酸の混合エステル／アミド、ヒドロカルビル置換したこはく酸のヒドロキシエステル、ヒドロカルビル置換したフェノール、ホルムアルデヒド及びポリアミンのマンニツヒ縮合

-31-

生成物、ならびにそれらの混合物から選択する、上記 1 ～ 3 に記載の組成物。

5. りん含有酸又は無水物の量は組成物中の塩基性窒素及びヒドロキシル基のモル当り 0.001 モル～0.999 モルであり、ほう素化合物の量はりんを含む酸のモル量よりも過剰に存在する塩基性窒素及びヒドロキシル基のモル当りに 0.001 モル～1 モルである、上記 1 ～ 4 に記載の組成物。

6. 無灰分散剤はポリイソブテニル基が 800 ～ 5,000 の数平均分子量を有するポリイソブテニルスクシンイミドであり、酸は亜りん酸であり且つほう素化合物はほう酸である、上記 1 ～ 5 に記載の組成物。

7. 部分及び全硫黄類似体を含む、無機りん含有酸又は無水物のほう素化合物並びに塩基性窒素及び／又はヒドロキシル基を含有する無灰分散剤との混合物を透明な油溶性溶液を取得するまで加熱することから成る、該酸又は無水物からの油溶性潤滑油添加剤の製造方法。

-33-

-32-

8. 混合物を 40 ～ 150 °C の温度で 1 ～ 3 時間加熱する、上記 7 に記載の方法。

9. 無灰分散剤はポリイソブテニル基が 800 ～ 5000 の数平均分子量を有するポリイソブテニルスクシンイミドであり、酸は亜りん酸であり、ほう素化合物はほう酸であり且つ混合物に水を添加する上記 7 に記載の方法。

10. ベンゾトリアゾールの存在において行なう、上記 7 に記載の方法。

特許出願人 エチル・ペトロリアム・アディ  
ティブズ・インコーポレーテ  
ド

代理人 弁理士 小田島 平 吉



第 1 頁の続き

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号      庁内整理番号

//C 10 M 159/12  
           125:24  
           139:00  
           125:26  
           133:08  
           133:46  
           133:06  
           159:16)  
       C 10 N 10:06  
               10:10  
               10:12  
               30:06  
               30:10

A      8519-4H